

PLATING CATALYST**Publication number:** JP2002317274 (A)**Publication date:** 2002-10-31**Inventor(s):** MERRICKS DAVID; GOOSEY MARTIN T; BAINS NARINDER**Applicant(s):** SHIPLEY CO LLC**Classification:**

- international: C23C18/18; C23C18/16; C23C18/28; C23C18/30;
C23C18/31; H01L21/288; C23C18/18; C23C18/16;
C23C18/20; C23C18/31; H01L21/02; (IPC1-7): C23C18/18;
C23C18/31; H01L21/288

- European: C23C18/16B2; C23C18/28

Application number: JP20010325735 20011024**Priority number(s):** GB20000025989 20001024**Also published as:**

EP1201787 (A2)



EP1201787 (A3)



US2002132042 (A1)



US6624070 (B2)



TW231829 (B)

more >>

Abstract of JP 2002317274 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic composition suitable for depositing electroless metallic seed layers, and enhancing discontinuous seed layers, a method for depositing electroless seed layers, and a method for enhancing discontinuous seed layers. **SOLUTION:** The composition is suitable for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures comprising one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and a base.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-317274
(P2002-317274A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002. 10. 31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 18/18		C 2 3 C 18/18	4 K 0 2 2
18/31		18/31	A 4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	Z

審査請求 未請求 請求項の数35 OL 外国語出願 (全 31 頁)

(21)出願番号	特願2001-325735(P2001-325735)	(71)出願人	596156668 シップレーカンパニー エル エル シー Shipley Company, L. L. C. アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州 マルボロ フォレスト・ストリート455 455 Forest Street, Ma rlborough, MA 01752 U. S. A
(22)出願日	平成13年10月24日(2001. 10. 24)	(74)代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)
(31)優先権主張番号	0 0 2 5 9 8 9. 5		
(32)優先日	平成12年10月24日(2000. 10. 24)		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メッキ触媒

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 無電解金属シード層を堆積させ、不連続なシード層をエンハンスするのに適した触媒組成物、及び、無電解シード層を堆積させる方法、不連続なシード層を向上させる方法を提供する。

【解決手段】 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む、1 μm以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させるのに適した組成物および方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む、1 μ m以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させるのに適した組成物。

【請求項2】 1またはそれ以上の金属塩が銅塩またはパラジウム塩から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 1またはそれ以上の錯生成剤が有機酸から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項4】 有機酸が、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される請求項3記載の組成物。

【請求項5】 有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される請求項4記載の組成物。

【請求項6】 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸、ポリ(ビニルアルコール)またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項7】 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウムから選択される請求項1記載の組成物。

【請求項8】 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階を含む、1 μ m以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させる方法。

【請求項9】 1またはそれ以上の金属塩が、銅塩また

はパラジウム塩から選択される請求項8記載の方法。

【請求項10】 1またはそれ以上の銅錯生成剤が有機酸から選択される請求項8記載の方法。

【請求項11】 有機酸が、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される請求項10記載の方法。

【請求項12】 1またはそれ以上の有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される請求項11記載の方法。

【請求項13】 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸、ポリ(ビニルアルコール)またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される請求項8記載の方法。

【請求項14】 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウムから選択される請求項8記載の方法。

【請求項15】 開口部が0.5 μ m以下である請求項8記載の方法。

【請求項16】 不連続金属シード層を含む基体を、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、不連続シード層をエンハンスする方法。

【請求項17】 基体が1 μ m以下の開口部を含む請求項16記載の方法。

【請求項18】 活性化される段階が、加熱、二酸化炭

素またはエキシマーレーザーへの暴露、または紫外線への暴露を含む請求項16記載の方法。

【請求項19】 1またはそれ以上の金属塩が、銅塩またはパラジウム塩から選択される請求項16記載の方法。

【請求項20】 1またはそれ以上の錯生成剤が有機酸から選択される請求項16記載の方法。

【請求項21】 有機酸が、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される請求項20記載の方法。

【請求項22】 1またはそれ以上の有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される請求項21記載の組成物。

【請求項23】 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸、ポリ(ビニルアルコール)またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される請求項16記載の方法。

【請求項24】 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウムから選択される請求項16記載の方法。

【請求項25】 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、金属シード層を基体上に堆積させる方法。

【請求項26】 基体が $1\mu m$ 以下の開口部を含む請求項25記載の方法。

【請求項27】 活性化される段階が、加熱、二酸化炭素またはエキシマーレーザーへの暴露、または紫外線への暴露を含む請求項25記載の方法。

【請求項28】 1またはそれ以上の金属塩が、銅塩またはパラジウム塩から選択される請求項25記載の方法。

【請求項29】 1またはそれ以上の錯生成剤が有機酸から選択される請求項25記載の方法。

【請求項30】 1またはそれ以上の有機酸が、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される請求項29記載の方法。

【請求項31】 1またはそれ以上の有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される請求項25記載の方法。

【請求項32】 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される請求項25記載の方法。

【請求項33】 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウムから選択される請求項25記載の方法。

【請求項34】 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、集積回路を製造する方法。

【請求項35】 無電解メッキ触媒を含む電子デバイスであって、触媒が、1またはそれ以上の金属塩、1また

はそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物から堆積されているデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は一般に、その後のメタライゼーションのためのシード層の分野に関する。特に、本発明はメタライゼーション前のシード層の堆積および修復法に関する。

【0002】より小さな超小型電子デバイス、たとえばサブミクロンジョメトリのものが求められるために、より高密度を取り扱う複数のメタライゼーション層を有するデバイスになってきている。半導体ウェハー上に金属線（配線ともいう）を形成するために用いられる一般的金属の一例はアルミニウムである。アルミニウムは比較的安価で、抵抗率が低く、比較的エッチングしやすいという利点がある。アルミニウムは異なる金属層を連結させるためにバイア（via）中に相互接続を形成するために用いられてきた。しかしながら、バイア／コンタクトホール寸法のサブミクロンの範囲まで縮小すると、不連続被覆の問題が生じ、このことは異なる金属層間の相互接続を形成するためにアルミニウムを用いる際に信頼性の問題を生じる。このような不十分な不連続被覆の結果、高電流密度になり、エレクトロマイグレーションが増大する。

【0003】バイア中に向上した相互接続経路を提供する一法は、タングステンなどの金属を用いることにより完全に充填されたプラグを形成し、金属層についてはアルミニウムを用いることである。しかしながら、タングステン法は高価で複雑であり、タングステンの抵抗率は高く、タングステンプラグは空隙ができやすく、配線層との接合点が不良である。

【0004】銅が相互接続メタライゼーションのための代替物質として提案されてきた。銅はタングステンと比較して電気的特性が向上し、アルミニウムよりもエレクトロマイグレーション特性が良好で、抵抗率が低い利点がある。銅の欠点は、アルミニウムやタングステンと比べて溶蝕しにくく、二酸化珪素などの誘電層中にマイグレーションする傾向があることである。このようなマイグレーションを防止するためには、窒化チタン、窒化タンタルなどのバリア層を、銅層を堆積させる前に用いなければならない。

【0005】電気化学堆積法などの銅層を施用するための典型的な技術は、導電性層に銅を施用するときのみ適している。したがって、下にある導電性シード層、典型的には銅などの金属シード層が一般に銅の電気化学堆積の前に基体に施用される。このようなシード層は種々の方法、たとえば物理蒸着法（「PVD」）および化学蒸着法（「CVD」）などにより施用することができる。典型的には、シード層は他の金属層と比較して薄く、たとえば50から1500オングストロームの厚さ

である。

【0006】金属シード層、特に銅シード層上の酸化物はその後の銅堆積を妨げる。このような酸化物は金属シード層が空気などの酸素に暴露されることにより形成される。典型的には、シード層が酸素に暴露される期間が長いほど、酸化物の形成量は多くなる。銅シード層が薄い場合、酸化銅は層全体にわたって酸化銅として存在し得る。エレクトロニクス仕上作業におけるなどの電気メッキの他の領域において、酸化銅層は典型的には酸性エッチング浴により除去される。これらの浴は酸化物層を溶解し、銅金属表面が残る。このようなエッチングプロセスは、シード層が薄いので一般的に銅シード層に適用できない。酸化物がシード層表面から除去されると、シード層が所々完全に除去される危険性があり、シード層において不連続性が生じる。

【0007】米国特許第5824599号（Schacham-Diamondら）は、真空下でウェハー上のバリア層上の触媒銅層をコンフォーマルにブランケット堆積させ、真空を破らずに触媒銅層上に保護アルミニウム層を堆積させることにより銅シード層の表面上で酸化物が形成されることを防ぐ方法を開示する。このような真空下での銅層のブランケット堆積法は商業的に用いられる方法の典型である。

【0008】PCT特許出願第WO99/47731号（Chen）は、まず超薄シード層を蒸着し、続いて超薄シード層を電気化学的にエンハンスして、最終シード層を形成することによりシード層を提供する方法を開示する。この特許出願によると、このような二段プロセスにより不連続性、すなわち、シード層の被覆が不完全であるかまたは欠損しているシード層における領域が低減されたシード層が得られる。しかしながら、このような電解銅堆積物は無電解堆積ほどコンフォーマルでない。したがって、このような電解堆積物は実質的に上方向にメッキすることなく実質的に不連続性を埋めることはできない。

【0009】物理または化学蒸着法によっては、非蒸着プロセス、例えば電解および無電解堆積法により提供されるのと同程度に不純物が少ない金属層が得られない。さらに、PVD法は金属をサイトファッションのラインに堆積させる傾向がある。無電解堆積法は、PVDまたはCVDと異なり、コンフォーマルである傾向があり、したがってより良好に開口部側壁を被覆し、より連続したシード層が得られ、したがってその後の電気メッキ後の空隙形成が減少する。しかしながら、公知の無電解メッキのコロイド状パラジウム触媒は典型的には強酸を含み、これは薄い銅シード層を除去する。かかる公知触媒はまたスズも含み、これは無電解メッキ前に除去しなければならない。このようなスズが完全に除去されない場合、メッキされたフィルムにおいて欠陥が生じる可能性がある。

【0010】これらの用途において用いられる有機誘電体物質は典型的には公知の誘電性物質よりも低い誘電率を有する。しかしながら、バリア層の物理蒸着の加工温度が高すぎるので、このような有機誘電体物質は適当に用いることができない。

【0011】したがって、電子デバイス、特に小さなジオメトリー、例えば0.5ミクロン以下の小ジオメトリーを有するデバイスにおける表面ジオメトリーと合致する実質的に連続したシード層の堆積法が必要とされる。また、バリア層の堆積のために低温プロセスも必要とされる。さらに不連続シード層をエンハンスするための非電解的方法が必要とされる。

【0012】驚くべきことに、本発明の組成物はシード層、特に銅シード層をエンハンスし、または銅シード層における不連続性を修復するのに適していることが判明した。さらに、本発明はスズを使用せずに薄い銅シード層を堆積させるのに適している。本発明の無電解メッキ触媒はアルカリ性から中性であり、したがって公知酸無電解触媒よりも薄い銅シード層に対して有害性が低い。

【0013】一態様において、本発明は、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む、1μm以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させるのに適した組成物を提供する。

【0014】第二の態様において、本発明は、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階を含む、無電解メッキ触媒を1μm以下の開口部を有する基体上に堆積させる方法を提供する。

【0015】第三の態様において、本発明は、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と不連続金属シード層を含む基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、不連続シード層をエンハンスする方法を提供する。

【0016】第四の態様において、本発明は、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、金属シード層を基体上に堆積させる方法を提供する。

【0017】第五の態様において、本発明は、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の

還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む集積回路を製造する方法を提供する。

【0018】第六の態様において、本発明は、無電解メッキ触媒を含む電子デバイスであって、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物から触媒が堆積された電子デバイスを提供する。

【0019】本明細書において用いる場合、特記しない限り、以下の略号は以下の意味であるとする：℃=摂氏度；μm=ミクロン=マイクロメートル；g/L=1リットルあたりのグラム数；M=モル；HPC=ヒドロキシプロピルセルロース；HMC=ヒドロキシメチルセルロース；TMAH=水酸化テトラメチルアンモニウム；PVOH=ポリ（ビニルアルコール）；KOH=水酸化カリウム；HPA=次亜リン酸；SF=ギ酸ナトリウム；SHP=次亜リン酸ナトリウム。

【0020】本明細書において用いる場合、「フィーチャー（feature）」とは、基体上のジオメトリー、例えばトレンチおよびバイアを意味するが、これに限定されない。「開口部」とは、くぼんだフィーチャー、例えばバイアおよびトレンチを意味する。「小フィーチャー」なる用語は、サイズが1ミクロン以下（≤1μm）のものを意味する。「非常に小さなフィーチャー」とは、サイズが1/2ミクロン以下（≤0.5μm）のものを意味する。同様に、「小開口部」とは、サイズが1ミクロン以下の開口部を意味し、「極小開口部」とは、サイズが1/2ミクロン以下の開口部を意味する。本明細書において用いる場合、「メッキ」なる用語は、特記しない限り、金属電気メッキを意味する。

「堆積」および「メッキ」は本明細書において交換可能に用いられる。「ハロ」は、フルオロ、ブロモ、およびヨードを意味する。同様に、「ハロゲン化物」とは、フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物を意味する。

「アルキル」は、直鎖、分枝および環状アルキル基を包含する。

【0021】すべての百分率および比は特記しない限り重量基準である。すべての範囲は両端を含み、組み合わせることができる。

【0022】本発明は、1またはそれ以上の金属イオン、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む、1μm以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させるのに適した組成物を提供する。無電解メッキ触媒として用いるのに適した任意の金属塩を本発明において用いることができる。かかる金属塩としては：コバルト塩、銅塩、白金塩、パラジウム塩などが挙げられるが、これに限定されない。銅塩およびパラ

10

20

30

40

50

ジウム塩が好ましい触媒である。かかる塩は、典型的には用いられる溶媒、典型的には水中に少なくとも部分的に可溶性である。したがって、任意の溶媒可溶性金属塩が適当である。金属塩の例としては、金属水酸化物、金属ハロゲン化物、金属グルコン酸塩、金属酢酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属スルホン酸塩、金属アルキルスルホン酸塩、金属アリールスルホン酸塩、金属フルオロホウ酸塩などが挙げられる。かかる触媒の選択は、当業者により可能である。

【0023】1またはそれ以上の金属塩は、典型的には本発明の組成物において、約0.1 g/Lから約15 g/L、好ましくは、約0.5 g/L～10 g/L、より好ましくは1 g/L～8 g/Lの量において存在する。特に有用な範囲は、2 g/L～5 g/Lである。かかる金属塩は、一般に商業的に入手可能であり、さらに精製せずに用いることができる。

【0024】広範囲におよぶ水溶性銅錯生成剤を本発明において有利に用いることができる。好ましくは、かかるキレート化剤は水溶性である。「水溶性」なる用語は、キレート化剤が約1000 ppmまたはそれ以上で水中に可溶性であることを意味する。かかるキレート化剤は有機酸またはその塩であるのがさらに好ましく、より好ましくは有機カルボン酸またはその塩である。適当な有機酸は、1またはそれ以上のカルボキシレート基を含む任意の水溶性有機化合物である。好ましい有機酸の例としては：(C₁ - C₁₂) アルキルカルボン酸、(C₂ - C₁₂) アルキルジカルボン酸、(C₁ - C₁₂) アルキルトリカルボン酸、置換(C₁ - C₁₂) アルキルカルボン酸、置換(C₂ - C₁₂) アルキルジカルボン酸、置換(C₁ - C₁₂) アルキルトリカルボン酸、(C₂ - C₁₂) アルケニルカルボン酸、(C₂ - C₁₂) アルケニルジカルボン酸、(C₂ - C₁₂) アルケニルトリカルボン酸、置換(C₂ - C₁₂) アルケニルカルボン酸、置換(C₂ - C₁₂) アルケニルジカルボン酸、置換(C₂ - C₁₂) アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸、置換アリールカルボン酸などおよびその塩が挙げられるが、これに限定されない。「置換アルキル」、「置換アルケニル」または「置換アリール」は、アルキルまたはアルケニル鎖上またはアリール環の1またはそれ以上の水素が別の置換基、例えばハロ、ヒドロキシル、(C₁ - C₆) アルコキシ、シアノ、(C₁ - C₆) アルキルチオ、フェニル、フェノキシなどで置換されているものを意味する。アミンカルボン酸としては、アミンテトラカルボン酸、例えば、エチレンジアミンテトラカルボン酸(「EDTA」)、およびアミンペンタカルボン酸が挙げられる。特に有用な有機酸としては：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸(glucolic acid)、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、EDT

A、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸、サリチル酸およびそれらの塩が挙げられる。

【0025】本発明の組成物中の有機酸の量は、典型的には約0.1 g/L～約25 g/Lの範囲であり、好ましくは0.5 g/L～20 g/L、より好ましくは2 g/L～15 g/Lの範囲である。有機酸の具体的な量は、選択された具体的な金属塩および選択された具体的な有機酸によって変わる。有機酸はさまざまな供給源から商業的に入手可能であり、さらに精製せずに用いることができる。

【0026】さまざまな有機バインダーが本発明の組成物において適当である。かかるバインダーは、典型的には水溶性または水分散性であり、好ましくは水溶性である。バインダーは、小分子であるかまたはポリマーであってもよい。適当なバインダーとしては、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、たとえば、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンおよび酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸、ポリ(ビニルアルコール)およびナフタレンホルムアルデヒド縮合物が挙げられる。好ましい有機バインダーは、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースである。

【0027】かかるバインダーは、広範囲におよぶ量、典型的には約1 g/L～約30 g/Lの範囲において用いることができる。好ましくは、有機バインダーは、5 g/L～25 g/L、より好ましくは10 g/L～20 g/Lの量において用いられる。これらのバインダーは、一般に商業的に入手可能であり、さらに精製せずに用いることができる。

【0028】広範囲におよぶ還元剤を本発明の組成物において用いることができる。適当な還元剤としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、ホウ水素化ナトリウム、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、メチルモルホリノボラン、モルホリノボラン、ジイソプロピルアミンボラン、L-アスコルビン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、酒石酸、グルコース、グリセリン、N,N-ジエチレンジアミンナトリウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、三塩化チタン、ヒドラジン、チオ尿素、メチルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、N-エチルチオ尿素、ヒドロキノン、二価コバルト化合物などが挙げられるが、これに限定されない。好ましい還元剤としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムおよびギ酸ナトリウムが挙げられる。

【0029】還元剤は、典型的には本発明の組成物中、約5 g/L～約60 g/L、好ましくは10 g/L～50 g/Lの量において存在する。かかる還元剤は、一般に商業的に入手可能であり、さらに精製せずに用いることができる。

【0030】任意の適当な有機または無機塩基を本発明の組成物において用いることができる。適当な塩基としては：アルカリおよびアルカリ土類水酸化物、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム；水酸化アンモニウム；水酸化アルキルアンモニウム、例えば、水酸化テトラ(C₁～C₄)アルキルアンモニウム、たとえば水酸化テトラメチルアンモニウム；アミン、カーボネートなどが挙げられるが、これに限定されない。かかる塩基は、組成物において、組成物のpHが約7またはそれ以上、好ましくは約7.5～約13.5、より好ましくは8～13、さらにより好ましくは8.5～12、さらにより好ましくは10～12になるような量において存在する。採用される具体的なpHは、ひとつには金属塩の選択によって変わる。たとえば、本発明の組成物において銅塩を用いる場合、特に適

当なpH範囲は、約7.5～約8.0である。

【0031】本発明の組成物は、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の有機酸、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および1またはそれ以上の塩基を任意の順序で組み合わせることにより調製することができる。一態様において、錯生成剤をまず水中に溶解させ、続いて金属塩、有機バインダー、塩基、還元剤を溶解させ、水を加えて最終体積にする。好ましくは、凝集を避けるために有機バインダーを混合物にゆっくり添加する。典型的には、本発明の組成物は水中で調製されるが、1またはそれ以上の有機溶媒あるいは水と1またはそれ以上の有機溶媒との混合物中で調製することもできる。かかる有機溶媒としては、ポリヒドロキシ化合物、例えばアルカンジオールおよびアルカントリオール、グリコールエーテル、グリコールエーテルアセテートなどが挙げられるが、これに限定されない。アルカンジオールとしては、(C₁～C₂₄)アルカンジオール、例えば、グリコール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。グリコールエーテルの例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエー

テル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられる。他の適当な溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。水および水と有機溶媒の混合物が好ましく、水がより好ましい。

【0032】本発明の触媒組成物は、さまざまな手段、例えばディッピング、スプレー、フラッドコーティング、スクリーンプリンティング、ローラーコーティング、スピンコーティングなどにより基体に施用することができる。適当な基体としては、たとえば集積回路において用いられるウェファァー、プリント配線板内層および外層、フレキシブル回路、マルチチップモジュール、コネクタ、リードフレームを包含するがこれに限定されない電子デバイスの製造において用いられる任意のものが挙げられる。基体はウェファァーであるのが好ましい。本発明の組成物を、小開口部(≤1 μm)、より好ましくは非常に小さな開口部(≤0.5 μm)、さらにより好ましくは≤0.18 μmの開口部を有する基体に施用するのがさらに好ましい。このように、本発明は、1 μm以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させる方法であって、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の有機酸、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階を含む方法を提供する。

【0033】基体上に堆積されるこのような無電解メッキ触媒の量は、施用される組成物コーティングまたはフィルムの厚さにより決定される。したがって、堆積させる触媒の量は、基体に施用される組成物の量を制御することにより制御することができる。基体に施用されるかかる組成物は、実質的に連続したフィルムを形成する。すなわち、複合体のフィルムは、基体の表面積の>95%、好ましくは>98%、より好ましくは>99%を覆う。

【0034】いったん本発明の組成物を基体上に施用するか、または基体上にコートすると、これらを典型的には乾燥させて、均一な不活性触媒フィルムを得る。このような乾燥は、さまざまな手段によることができる。好ましくは、このような乾燥は加熱することにより行われる。典型的には、このような加熱は、触媒を活性化させるのに必要な温度よりも低い温度で行われる。例えば、コートした基体を空気中約100℃まで、好ましくは約90℃までの温度で乾燥させることができる。典型的には、乾燥時間は触媒組成物において用いられる溶媒および施用される触媒層の厚さによって変わる。このような時間は、当業者により決定され、適当には、60分まで、好ましくは45分まで、より好ましくは30分までである。

【0035】乾燥後、不活性触媒フィルムを無電解金属堆積の前に活性化させる。したがって、本発明の方法はさらに活性化段階を包含する。不活性触媒フィルムをさまざまな手段、例えば高温などでの加熱、二酸化炭素またはエキシマー (eximer) レーザーへの暴露、紫外線への暴露などにより活性化させることができる。好ましくは、例えば触媒でコートされた基体をオーブン中に入れるなど、高温で加熱することにより触媒を活性化させる。このような加熱は、典型的には約 100℃ 以上、好ましくは 110℃ 以上、より好ましくは 120℃ 以上、さらにより好ましくは 130℃ 以上、さらにより好ましくは 140℃ 以上、例えば 200℃ 以上での温度である。触媒を活性化させるためのこのような加熱は典型的には 180 分まで、好ましくは 120 分まで、より好ましくは 60 分まで、さらにより好ましくは 15 分までである。当業者らは触媒の選択的活性化はマスクを通してレーザまたは紫外線を用いることにより可能であることを理解できるであろう。

【0036】いったん本発明の触媒を活性化させると、これをさまざまな金属により無電解メッキすることができる。無電解堆積できる適当な金属としては、銅、ニッケル、金、銀、コバルト、パラジウム、白金、鉄などが挙げられるが、これに限定されない。このような無電解メッキ溶液は、典型的には 1 またはそれ以上の金属イオン、1 またはそれ以上の還元剤および任意に錯生成剤を含む。典型的には、無電解メッキ溶液は水性であるが、1 またはそれ以上の有機溶媒を含むことができる。

【0037】本発明は、基体上の不連続な金属シード層をエンハンスするのに特に適している。不連続な金属シード層を「エンハンス」するとは、このような不連続なシード層またはシード層の欠損部分を実質的に埋めるか、または好ましくは埋めるようにシード層を修復または拡大することを意味する。したがって、本発明は不連続なシード層をエンハンスするための方法であって、不連続な金属シード層を含む基体を、1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の有機酸、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む方法を提供する。

【0038】別の態様において、本発明は基体上にシード層を堆積させるのに特に適している。かかるシード層は無電解的に堆積され、これはコンフォーマルである利点を有する。したがって、公知シード層の問題を克服する均一でコンフォーマルなシード層が得られる。公知の無電解触媒は、続いて堆積される銅層の抵抗率を増大させるパラジウムを包含する。本発明は、触媒としてパラジウムのかわりに銅の使用が可能である。銅塩を含むこのような触媒は、その後に堆積される銅層の抵抗率が増大しないので、シード層堆積において特に有利であ

る。

【0039】したがって、本発明は基体上に金属シード層を堆積させる方法であって、1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の有機酸、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む方法を提供する。集積回路デバイス上にシード層を堆積させるために本発明を用いる場合、触媒組成物は好ましくはバリア層に施用される。適当なバリア層は、銅のエレクトロマイグレーションを低減または防止する任意のものである。適当なバリア層としては、タンタル、窒化タンタル、窒化珪素化タンタル、チタン、窒化チタン、タングステン、窒化タングステンおよび窒化珪化タングステンが挙げられるが、これに限定されない。1 以上のバリア層、たとえば、チタン、その後に窒化チタン、任意にその後に窒化珪化チタンなどを用いることができる。

【0040】本発明はさらに、1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の有機酸、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む集積回路を製造する方法を提供する。したがって、本発明はさらに、1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の有機酸、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物から触媒が堆積された、無電解メッキ触媒を含む電子デバイスを提供する。

【0041】いったん本発明の触媒を活性化させると、広範囲におよぶ金属によりこれを無電解メッキすることができる。無電解メッキできる適当な金属としては、銅、ニッケル、金、銀、コバルト、パラジウム、白金、鉄などが挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、無電解メッキ浴は無電解銅メッキ浴である。かかる無電解メッキ溶液は典型的には、1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の還元剤および任意に錯生成剤を含む。典型的には、無電解メッキ溶液は水性であるが、1 またはそれ以上の有機溶媒を含むこともできる。

【0042】金属イオンは、無電解メッキ浴中、任意の可溶性形態、例えば硝酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アリースルホン酸塩、ハロゲン化物、フルオロホウ酸塩、グルコン酸塩、酢酸塩などにおいて存在することができる。このような金属塩の量は、堆積させる金属および用いられる具体的な無電解浴によって変わる。このような量は、当業者により決定される。

【0043】さまざまな還元剤をこのような無電解浴において用いることができる。適当な還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、ホウ水素化

ナトリウム、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、メチルモルホリノボラン、モルホリノボラン、ジイソプロピルアミンボラン、L-アスコルビン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、酒石酸、グルコース、グリセリン、N, N-ジエチルグリシンナトリウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、三塩化チタン、ヒドラジン、チオ尿素、メチルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、N-エチルチオ尿素、ヒドロキノン、二価コバルト化合物などが挙げられるが、これに限定されない。無電解銅浴に関しては、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンボランおよびホウ水素化ナトリウムが好ましい。無電解浴中のこのような還元剤の量は、当業者には周知である。

【0044】任意に、無電解浴は、1またはそれ以上の錯生成剤、たとえばエチレンジアミン、EDTA、テトラメチレンジアミン、クエン酸塩、酒石酸塩などを含むことができる。

【0045】活性化された触媒を含む基体を、典型的には無電解メッキ浴と所望の金属層を堆積させるのに十分な温度および時間で接触させる。このような時間および温度は、堆積させる金属および用いられる具体的な無電解メッキ浴によって変わる。典型的には、このような無電解メッキは、室温より低い温度から約95℃、好ましくは、25℃～80℃の間の温度で行うことができる。適当なメッキ時間は、典型的には少なくとも約0.25分、好ましくは少なくとも約0.5分、より好ましくは少なくとも約5分である。他の適当なメッキ時間としては、少なくとも約20分である。用いられるめっき時間に上限はない。このような無電解メッキを行う時間が長いほど、結果として得られる金属堆積物が厚くなる。当業者らは、堆積物の厚さが増大するとともにメッキ速度が遅くなることを理解できるであろう。

【0046】不連続性を有するシード層をエンハンスまたは修復するために本発明を用いる場合、このような不連続性を実質的に埋めるか、または好ましくは完全に埋めるのに十分な時間基体を無電解メッキ浴と接触させる。シード層を堆積させるために本発明を用いる場合、このようなシード層はさまざまな厚さであってよい。本発明は、蒸着を必要とすることなく超薄コンフォーマルシード層を堆積させることができる。

【0047】基体において存在する任意の開口部が無電解金属堆積物により実質的に埋められるかまたは完全に埋められるまで基体をメッキすることができると理解される。これは、このような基体のメッキにおいて用いられるメッキ浴が一つだけしか必要でないという利点がある。無電解堆積はコンフォーマルである傾向にあるので、無電解金属堆積物は完全に開口部を埋めないのが好ましい。したがって、無電解堆積物は部分的に開口部を埋め、その後に基体を無電解浴から取り出し、好ましくは同じ金属で、電気メッキするのが好ましい。このよう

にして、小さな開口部、特に $\leq 0.18 \mu\text{m}$ の開口部を空隙のないボトムアップフィルを行うことができる。

【0048】したがって、本発明は、1またはそれ以上の開口部を含み、それぞれの開口部が本発明の方法から得られた無電解金属堆積物を含む電子デバイス基体を含む製品も提供する。

【0049】いったん本発明にしたがって開口部を埋めるために半導体ウェファァーをメッキすると、ウェファァーを好ましくは化学的機械的プラナリゼーション（「CMP」）に付す。CMP法は本発明にしたがって以下のようにして行うことができる。

【0050】移動するポリッシングパッドの表面に対してウェファァーを押しつけるウェファァーキャリア中にウェファァーを取り付ける。ポリッシングパッドは公知の平滑ポリッシングパッドまたは溝付ポリッシングパッドであってもよい。このような溝付パッドは当業界で一般的であり、たとえばRodel, Ind. (Newark, Delaware) から入手可能なものである。ポリッシングパッドはポリッシングパッドを回転させることができる公知のプラテン上に設置することができる。ポリッシングパッドは支持手段、たとえば接着剤、例えば両側に接着剤を有する両面テープなど（これに限定されない）によりプラテン上に取り付けることができる。

【0051】ポリッシング溶液またはスラリーをポリッシングパッド上に供給する。ウェファァーキャリアはポリッシングパッド上の異なる位置にあってもよい。ウェファァーを任意の適当な支持手段、たとえばウェファァーホルダー、真空または液体張力、たとえばこれに限定されないが流体、例えばこれに限定されないが水などによりその位置に保持することができる。支持手段が真空による場合、ウェファァーキャリアに連結した中空シャフトがあるのが好ましい。さらに、空気または不活性気体など

（これに限定されない）の気体圧力を調節するために中空シャフトを用いることができるか、またはまずウェファァーを支持するために真空を用いることができる。気体または真空を中空シャフトからキャリアに通じる。気体はウェファァーを所望のポリッシングパッドに対して押しつけることができ、所望の外形になる。真空はまずウェファァーをウェファァーキャリア中の位置に支持することができる。いったんウェファァーがポリッシングパッドの上部にきたら、真空を停止し、気体圧力をかけて、ウェファァーをポリッシングパッドに押し込む。過剰または望ましくない銅を次に取り除く。プラテンおよびウェファァーキャリアは独立して回転可能である。したがって、ウェファァーをポリッシングパッドと同じ方向に同じかまたは異なる速度で回転させることができるか、あるいはウェファァーをポリッシングパッドと反対方向に回転させることができる。

【0052】したがって、本発明は、半導体ウェファァーを回転するポリッシングパッドと接触させ、これにより

過剰の物質を半導体ウェファーから除去することを含む、化学機械的プラナリゼーション法により過剰の物質を半導体ウェファーから除去する方法であって、該半導体ウェファーが前記方法に従ってあらかじめ堆積またはエンハンスしておいたシード層を含むものである方法を提供する。

【0053】以下の実施例は本発明のさまざまな態様を*

表

サンプル	金属塩	有機酸	有機バインダー	塩基	還元剤
1	CuCl ₂ (3 g/L)	酒石酸 (2 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (4 g/L)	HPA (25 g/L)
2	CuCl ₂ (4 g/L)	酒石酸 (5 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (6 g/L)	HPA (25 g/L)
3	CuCl ₂ (4 g/L)	酒石酸 (7 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (10 g/L)	SIIP (40 g/L)
4	CuCl ₂ (5 g/L)	酒石酸 (11 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (23 g/L)	SF (10 g/L)
5	CuCl ₂ (4.5 g/L)	酒石酸 (11 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (28 g/L)	SF (50 g/L)
6	PdCl ₂ (2 g/L)	酒石酸 (11 g/L)	HPC (10 g/L)	13 M KOH (28 g/L)	HPA (25 g/L)
7	PdCl ₂ (3 g/L)	酒石酸 (11 g/L)	HMC (15 g/L)	TMAH (20 g/L)	HPA (25 g/L)
8	PdCl ₂ (5 g/L)	酒石酸 (15 g/L)	HPC (12 g/L)	13 M KOH (20 g/L)	SHP (40 g/L)
9	PdCl ₂ (2 g/L)	クエン酸 (10 g/L)	HMC (11 g/L)	13 M KOH (30 g/L)	SF (10 g/L)
10	CuCl ₂ (4.5 g/L)	クエン酸 (7 g/L)	HMC (8 g/L)	TMAH (15 g/L)	SF (20 g/L)
11	CuCl ₂ (5 g/L)	クエン酸 (8 g/L)	PVOH (13 g/L)	TMAH (18 g/L)	SHP (35 g/L)

【0056】実施例 2

PVDにより0.5 μm以下の開口部を有するバリア層をコートしたシリコンウェファーに不連続な銅シード層を施用する。サンプル1をウェファー上にスピンコートし、その後90℃で空気中30分間乾燥させる。ウェファーを140℃のオーブン中に15分間入れることにより触媒を次に活性化させる。ウェファーを次に無電解銅浴と接触させて、実質的に連続した銅シード層を得る。※

※ウェファーを次に酸銅浴を用いて電気メッキして、開口部を実質的に銅で充填する。

【0057】実施例 3

ウェファーがシード層を含まない以外は実施例2と同様である。

【0058】実施例 4

サンプル8を用いる以外は、実施例3を繰り返す。

フロントページの続き

(72)発明者 デービッド・メリックス
イギリス、コベントリー州、シーブイ5・6
ピーユー、アールズドン、ハンティントン・ロード・66

(72)発明者 マーティン・ティール・グーシー
イギリス、ナニートン州、シーブイ10・9
エヌゼット、ギャリー・コモン、プラウ・ヒル・ロード、ヒル・ファーム (番地なし)

(72)発明者 ナリンダー・ベインズ
イギリス、ウルバーハンプトン州、ダブリューブイ11・3エージー、ロデリック・ドライブ・20

F ターム(参考) 4K022 AA02 AA04 AA05 AA31 AA41
BA01 BA03 BA06 BA08 BA09
BA14 BA18 BA35 CA01 CA06
CA12 CA16 CA19 CA21 CA22
CA23 DA01
4M104 BB04 BB05 BB06 BB08 BB09
BB14 BB17 BB18 BB30 BB32
BB33 BB36 DD53 DD77 DD81
FF17 FF18

【外国語明細書】

1 Title of Invention

PLATING CATALYSTS

2 Claims

1. A composition suitable for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures comprising one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

2. The composition of claim 1 wherein the one or more metal salts are selected from copper or palladium salts.

3. The composition of claim 1 wherein the one or more complexing agents are selected from organic acids.

4. The composition of claim 3 wherein the organic acids are selected from (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, amino carboxylic acids, arylcarboxylic acids or substituted arylcarboxylic acids.

5. The composition of claim 4 wherein the organic acids are selected from formic acid, acetic acid, propionic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, glucolic acid, lactic acid, tartaric acid, citric acid or malic acid, EDTA, phthalic acid, benzene tricarboxylic acid or salicylic acid.

6. The composition of claim 1 wherein the one or more organic binders are selected from cellulose, hydroxycellulose, hydroxyalkylcellulose such as hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose, polysaccharide polymers, cellulose polymers, derivatized cellulose polymers, polymers and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, polyurethane polymers having alternating hydrophobic and hydrophilic moieties, poly(maleic anhydride/methyl vinyl ether), polymethacrylic acid, poly(vinyl alcohol) or naphthalene formaldehyde condensates.

7. The composition of claim 1 wherein the base is selected from lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide or tetra(C₁-C₄)alkylammonium hydroxide.

8. A method for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures comprising the step of contacting the substrate with a composition comprising one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

9. The method of claim 8 wherein the one or more metal salts are selected from copper or palladium salts.

10. The method of claim 8 wherein the one or more copper complexing agents selected from organic acids.

11. The method of claim 10 wherein the organic acids are selected from (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, amine carboxylic acids, arylcarboxylic acids or substituted arylcarboxylic acids.

12. The method of claim 11 wherein the one or more organic acids are selected from formic acid, acetic acid, propionic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, glucolic acid, lactic acid, tartaric acid, citric acid or malic acid, EDTA, phthalic acid, benzene tricarboxylic acid or salicylic acid.

13. The method of claim 8 wherein the one or more organic binders are selected from cellulose, hydroxycellulose, hydroxyalkylcellulose such as hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose, polysaccharide polymers, cellulose polymers, derivatized cellulose polymers, polymers and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, polyurethane polymers having alternating hydrophobic and hydrophilic moieties, poly(maleic anhydride/methyl vinyl ether), polymethacrylic acid, poly(vinyl alcohol) or naphthalene formaldehyde condensates.

14. The method of claim 8 wherein the base is selected from lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide or tetra(C₁-C₄)alkylammonium hydroxide.

15. The method of claim 8 wherein the apertures are $\leq 0.5 \mu\text{m}$.
16. A method for enhancing a discontinuous seed layer comprising the steps of:
contacting a substrate comprising a discontinuous metal seed layer with a composition comprising one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.
17. The method of claim 16 wherein the substrate comprises apertures $\leq 1 \mu\text{m}$.
18. The method of claim 16 wherein the activating step comprises heating, exposure to carbon dioxide or excimer lasers or exposure to ultraviolet radiation.
19. The method of claim 16 wherein the one or more metal salts are selected from copper or palladium salts.
20. The method of claim 16 wherein the one or more copper complexing agents are selected from organic acids.
21. The method of claim 20 wherein the organic acids are selected from (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, amine carboxylic acids, arylcarboxylic acids or substituted arylcarboxylic acids.
22. The method of claim 21 wherein the one or more organic acids are selected from formic acid, acetic acid, propionic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, glucolic acid, lactic acid, tartaric acid, citric acid or malic acid, EDTA, phthalic acid, benzene tricarboxylic acid or salicylic acid.
23. The method of claim 16 wherein the one or more organic binders are selected from cellulose, hydroxycellulose, hydroxyalkylcellulose such as hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose, polysaccharide polymers, cellulose polymers, derivatized cellulose polymers, polymers and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, polyurethane polymers having alternating hydrophobic and hydrophilic

moieties, poly(maleic anhydride/methyl vinyl ether), polymethacrylic acid, poly(vinyl alcohol) or naphthalene formaldehyde condensates.

24. The method of claim 16 wherein the base is selected from lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide or tetra(C₁-C₄)alkylammonium hydroxide.

25. A method for depositing a metal seed layer on a substrate comprising the steps of: contacting a substrate with a composition comprising one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.

26. The method of claim 25 wherein the substrate comprises apertures $\leq 1 \mu\text{m}$.

27. The method of claim 25 wherein the activating step comprises heating, exposure to carbon dioxide or excimer lasers or exposure to ultraviolet radiation.

28. The method of claim 25 wherein the one or more metal salts are selected from copper or palladium salts.

29. The method of claim 25 wherein the one or more copper complexing agents are selected from organic acids.

30. The method of claim 29 wherein the one or more organic acids are selected from (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, amine carboxylic acids, arylcarboxylic acids or substituted arylcarboxylic acids

31. The method of claim 25 wherein the one or more organic acids are selected from formic acid, acetic acid, propionic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, glucolic acid, lactic acid, tartaric acid, citric acid, malic acid, EDTA, phthalic acid, benzene tricarboxylic acid or salicylic acid.

32. The method of claim 25 wherein the one or more organic binders are selected from cellulose, hydroxycellulose, hydroxyalkylcellulose such as hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose, polysaccharide polymers, cellulose polymers, derivatized cellulose polymers, polymers and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, polyurethane polymers having alternating hydrophobic and hydrophilic moieties, poly(maleic anhydride/methyl vinyl ether), polymethacrylic acid or naphthalene formaldehyde condensates.

33. The method of claim 25 wherein the base is selected from lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide or tetra(C₁-C₄)alkylammonium hydroxide.

34. A method for manufacturing an integrated circuit comprising the steps of: contacting a substrate with a composition comprising one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.

35. An electronic device comprising an electroless plating catalyst wherein the catalyst is deposited from a composition including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

3 Detailed Description of Invention

Background of the Invention

The present invention relates generally to the field of seed layers for subsequent metallization. In particular, this invention relates to methods for depositing and repairing seed layers prior to metallization.

The trend toward smaller microelectronic devices, such as those with sub-micron geometries, has resulted in devices with multiple metallization layers to handle the higher densities. One common metal used for forming metal lines, also referred to as wiring, on a semiconductor wafer is aluminum. Aluminum has the advantage of being relatively inexpensive, having low resistivity, and being relatively easy to etch. Aluminum has also been used to form interconnections in vias to connect the different metal layers. However, as the size of via/contact holes shrinks to the sub-micron region, a step coverage problem appears which in turn can cause reliability problems when using aluminum to form the interconnections between the different metal layers. Such poor step coverage results in high current density and enhances electromigration.

One approach to providing improved interconnection paths in the vias is to form completely filled plugs by using metals such as tungsten while using aluminum for the metal layers. However, tungsten processes are expensive and complicated, tungsten has high resistivity, and tungsten plugs are susceptible to voids and form poor interfaces with the wiring layers.

Copper has been proposed as a replacement material for interconnect metallizations. Copper has the advantages of improved electrical properties as compared to tungsten and better electromigration property and lower resistivity than aluminum. The drawbacks to copper are that it is more difficult to etch as compared to aluminum and tungsten and it has a tendency to migrate into the dielectric layer, such as silicon dioxide. To prevent such migration, a barrier layer, such as titanium nitride, tantalum nitride and the like, must be used prior to the depositing of a copper layer.

Typical techniques for applying a metal layer, such as electrochemical deposition, are only suitable for applying copper to an electrically conductive layer. Thus, an underlying

conductive seed layer, typically a metal seed layer such as copper, is generally applied to the substrate prior to electrochemically depositing copper. Such seed layers may be applied by a variety of methods, such as physical vapor deposition ("PVD") and chemical vapor deposition ("CVD"). Typically, seed layers are thin in comparison to other metal layers, such as from 50 to 1500 angstroms thick.

Oxide on a metal seed layer, particularly a copper seed layer, interferes with subsequent copper deposition. Such oxide forms from exposure of the metal seed layer to sources of oxygen, such as air. Typically, the longer such seed layer is exposed to oxygen, the greater the amount of oxide formation. Where a copper seed layer is thin, the copper oxide may exist as copper oxide throughout the layer. In other areas of electroplating, such as in electronics finishing, copper oxide layers are typically removed by acidic etching baths. These baths dissolve the oxide layer, leaving a copper metal surface. Such etching processes are not generally applicable to copper seed layers because of the thinness of the seed layer. As the oxide is removed from the seed layer surface there is the danger that the entire seed layer may be removed in places, creating discontinuities in the seed layer.

US Patent No. 5,824,599 (Shacham-Diamand et al.) discloses a method of preventing oxide formation on the surface of a copper seed layer by conformally blanket depositing under vacuum a catalytic copper layer over a barrier layer on a wafer and then, without breaking the vacuum, depositing a protective aluminum layer over the catalytic copper layer. Such blanket deposition of a copper layer under vacuum is typical of such procedures used commercially.

PCT patent application number WO 99/47731 (Chen) discloses a method of providing a seed layer by first vapor depositing an ultra-thin seed layer followed by electrochemically enhancing the ultra-thin seed layer to form a final seed layer using an alkaline copper bath. According to this patent application, such a two step process provides a seed layer having reduced discontinuities, i.e. areas in the seed layer where coverage of the seed layer is incomplete or lacking. However, such electrolytic copper deposits are not as conformal as electroless deposits. Thus such electrolytic deposits may not provide substantial fill of discontinuities without substantial upward plating.

Physical or chemical vapor deposition methods do not provide metal layers having as low impurity deposits as that provided by non-vapor deposition processes such as electrolytic and

electroless deposition. Further, PVD methods tend to deposit metal in a line of sight fashion. Electroless deposition, unlike PVD or CVD, tends to be conformal, thus providing better aperture sidewall coverage leading to a more continuous seed layer and, consequently, reduced void formation following subsequent electroplating. However, conventional colloidal palladium catalysts for electroless plating typically contain strong acids which could strip off thin copper seed layers. Such conventional catalysts also contain tin which must be stripped prior to electroless plating. If such tin is not completely removed, defects in the plated film may result.

Organic dielectric materials used in these applications typically have a lower dielectric constant than conventional dielectric materials. However, such organic dielectrics cannot suitably be used because the processing temperatures for the physical vapor deposition of barrier layers is too high.

Thus, there is a continuing need for methods of depositing substantially continuous seed layers that conform to surface geometries in electronic devices, particularly in devices having small geometries such as 0.5 micron and below. Also, there is a need for lower temperature processes for depositing barrier layers. There is a further need for non-electrolytic methods for enhancing discontinuous seed layers.

Summary of the Invention

It has been surprisingly found that the present compositions are suitable for enhancing or repairing discontinuities in a seed layer, particularly a copper seed layer. Also, the present invention is suitable for depositing thin copper seed layers without the use of tin. The present electroless plating catalysts are neutral to alkaline and thus are less harmful to thin copper seed layers than conventional acidic electroless catalysts.

In one aspect, the present invention provides a composition suitable for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

In a second aspect, the present invention provides a method for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures including the step of contacting the

substrate with a composition including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

In a third aspect, the present invention provides a method for enhancing a discontinuous seed layer including the steps of: contacting a substrate including a discontinuous metal seed layer with a composition including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.

In a fourth aspect, the present invention provides a method for depositing a metal seed layer on a substrate including the steps of: contacting a substrate with a composition including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.

In a fifth aspect, the present invention provides a method for manufacturing an integrated circuit including the steps of: contacting a substrate with a composition including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.

In a sixth aspect, the present invention provides an electronic device including an electroless plating catalyst wherein the catalyst is deposited from a composition including one or more metal salts, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

Detailed Description of the Invention

As used throughout this specification, the following abbreviations shall have the following meanings, unless the context clearly indicates otherwise: °C = degrees Centigrade; μm = micron = micrometer; g/L = grams per liter; M = molar; HPC = hydroxypropylcellulose; HMC = hydroxymethylcellulose; TMAH = tetramethylammonium hydroxide; PVOH = poly(vinyl alcohol); KOH = potassium hydroxide; HPA = hypophosphorus acid; SF = sodium formate; and SHP = sodium hypophosphite.

As used throughout the specification, "feature" refers to the geometries on a substrate, such as, but not limited to, trenches and vias. "Apertures" refer to recessed features, such as vias and trenches. The term "small features" refers to features that are one micron or smaller in size ($\leq 1 \mu\text{m}$). "Very small features" refers to features that are one-half micron or smaller in size ($\leq 0.5 \mu\text{m}$). Likewise, "small apertures" refer to apertures that are one micron or smaller in size and "very small apertures" refer to apertures that are one-half micron or smaller in size. As used throughout this specification, the term "plating" refers to metal electroplating, unless the context clearly indicates otherwise. "Deposition" and "plating" are used interchangeably throughout this specification. "Halo" refers to fluoro, chloro, bromo, and iodo. Likewise, "halide" refers to fluoride, chloride, bromide and iodide. "Alkyl" includes straight chain, branched and cyclic alkyl groups.

All percentages and ratios are by weight unless otherwise indicated. All ranges are inclusive and combinable.

The present invention provides compositions suitable for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures including one or more metal ions, one or more copper complexing agents, one or more organic binders, one or more reducing agents and base. Any metal salt suitable for use as an electroless plating catalyst may be used in the present invention. Such metal salts include, but are not limited to: cobalt salts, copper salts, platinum salts, palladium salts, and the like. Copper and palladium salts are the preferred catalysts. Such salts are typically at least partially soluble in the solvent used, typically water. Thus any solvent soluble metal salt is suitable. Exemplary metal salts include metal hydroxides, metal halides, metal gluconates, metal acetates, metal sulfates, metal nitrates, metal sulfonates, metal alkylsulfonates, metal arylsulfonates, metal fluoroborates and the like. The choice of such catalysts are within the ability of one skilled in the art.

The one or more metal salts are typically present in the compositions of the invention in an amount of from about 0.1 to about 15 g/L, preferably from 0.5 to 10 g/L and more preferably from 1 to 8 g/L. A particularly useful range is from 2 to 5 g/L. Such metal salts are generally commercially available and may be used without further purification.

A wide variety of water soluble copper complexing agents may be advantageously used in the present invention. Preferably, such chelating agents are water soluble. By "water soluble"

it is meant that the chelating agent is soluble in water at about 1000 ppm or greater. It is further preferred that such chelating agents are organic acids or salts thereof, and more preferably organic carboxylic acids or salts thereof. Suitable organic acids are any water soluble organic compound containing one or more carboxylate groups. Exemplary preferred organic acids include, but are not limited to: (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkyldicarboxylic acids, substituted (C₁-C₁₂)alkyltricarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenylcarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyldicarboxylic acids, substituted (C₂-C₁₂)alkenyltricarboxylic acids, amine carboxylic acids, arylcarboxylic acids, substituted arylcarboxylic acids and the like and their salts. By "substituted alkyl," "substituted alkenyl" or "substituted aryl" it is meant that one or more hydrogens on the alkyl or alkenyl chain or aryl ring is replaced with another substituent group such as halo, hydroxyl, (C₁-C₆)alkoxy, cyano, (C₁-C₆)alkylthio, phenyl, phenoxy and the like. Amino carboxylic acids include amine tetracarboxylic acids such as ethylenediamine tetracarboxylic acid ("EDTA"), and amine pentacarboxylic acids. Particularly useful organic acids include: formic acid, acetic acid, propionic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, glucolic acid, lactic acid, tartaric acid, citric acid, malic acid, EDTA, phthalic acid, benzenetricarboxylic acid, salicylic acid and their salts.

The amount of organic acid in the present compositions is typically in the range of from about 0.1 to about 25 g/L, preferably from 0.5 to 20 g/L and more preferably from 2 to 15 g/L. The specific amount of organic will depend upon the particular metal salt and the particular organic acid chosen. The organic acids are commercially available from a variety of sources and may be used without further purification.

A wide variety of organic binders are suitable in the present compositions. Such binders are typically water-soluble or water-dispersible, and preferably water-soluble. The binders may be small molecules or polymeric. Suitable binders include cellulose, hydroxycellulose, hydroxyalkylcellulose such as hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose, polysaccharide polymers, cellulose polymers, derivatized cellulose polymers, polymers and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, polyurethane polymers having alternating hydrophobic and hydrophilic moieties, poly(maleic

anhydride/methyl vinyl ether), polymethacrylic acid, poly(vinyl alcohol) and naphthalene formaldehyde condensates. Preferred organic binders are cellulose, hydroxycellulose, hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose.

Such binders may be used in a wide range of amounts and typically in the range of from about 1 to about 30 g/L. Preferably, the organic binders are used in an amount of from 5 to 25 g/L and more preferably 10 to 20 g/L. These binders are generally commercially available and may be used without further purification.

A wide variety of reducing agents may be used in the present compositions. Suitable reducing agents include, but are not limited to, hypophosphorus acid, sodium hypophosphite, potassium hypophosphite, sodium borohydride, formaldehyde, dimethylamine borane, trimethylamine borane, methylmorpholino borane, morpholino borane, diisopropylamine borane, L-sodium ascorbate, sodium phosphite, potassium phosphite, tartaric acid, glucose, glycerine, sodium N,N-diethylglycine, sodium formate, potassium formate, titanium trichloride, hydrazine, thiourea, methylthiourea, N-methylthiourea, N-ethylthiourea, hydroquinone, bivalent cobalt compounds, and the like. Preferred reducing agents include hypophosphorus acid, sodium hypophosphite and sodium formate.

The reducing agents are typically present in the compositions of the invention in an amount of from about 5 to about 60 g/L and preferably from 10 to 50 g/L. Such reducing agents are generally commercially available and may be used without further purification.

Any suitable organic or inorganic base may be used in the present compositions. Suitable bases include, but are not limited to: alkali and alkaline earth hydroxides such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide; ammonium hydroxide; alkylammonium hydroxides such as tetra(C₁-C₄)alkylammonium hydroxides such as tetramethylammonium hydroxide; amines, carbonates and the like. Such bases are present in the compositions in an amount sufficient to provide a pH of the compositions of about 7 or greater, preferably from about 7.5 to about 13.5, more preferably from 8 to 13, still more preferably from 8.5 to 12, and even more preferably from 10 to 12. The particular pH employed depends in part upon the choice of metal salt. For example, when a copper salt is used in the present compositions, a particularly suitable pH range is from about 7.5 to about 8.0.

The present compositions may be prepared by combining the one or more metal salts, one or more organic acids, one or more organic binders, one or more reducing agents and one or more bases in any order. In one embodiment, a complexing agent is first dissolved in water, followed by a metal salt, organic binder, base, reducing agent and water to final volume. Preferably the organic binder is added to the mixture slowly to avoid clumping. Typically, the present compositions are prepared in water, but may be prepared in one or more organic solvents or in a mixture of water with one or more organic solvents. Such organic solvents may include, but are not limited to, polyhydroxy compounds such as alkanediols and alkanetriols, glycol ethers, glycol ether acetates, and the like. Alkanediols include (C₁-C₂₄)alkanediols such as glycols such as ethylene glycol, propylene glycol and the like. Exemplary glycol ethers include ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol dibutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monobutyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, tripropylene glycol monobutyl ether, propylene glycol dimethyl ether, propylene glycol dibutyl ether, dipropylene glycol dimethyl ether, dipropylene glycol dibutyl ether and the like. Other suitable solvents include propylene glycol monomethyl ether acetate. Water and mixtures of water and organic solvents are preferred, and water is more preferred.

The catalyst compositions of the present invention may be applied to a substrate by a wide variety of means such as dipping, spraying, flood coating, screen printing, roller coating, spin-coating and the like. Suitable substrates include any used in the manufacture of electronic devices, such as, but not limited to, wafers used in the manufacture of integrated circuits, printed wiring board inner layers and outer layers, flexible circuits, multichip modules, connector, lead frames and the like. It is preferred that the substrate is a wafer. It is further preferred that the present compositions are applied to substrates having small apertures ($\leq 1 \mu\text{m}$), more preferably very small apertures ($\leq 0.5 \mu\text{m}$) and even more preferably $\leq 0.18 \mu\text{m}$ apertures. Thus, the present invention provides a method for depositing an electroless plating catalyst on a substrate having $\leq 1 \mu\text{m}$ apertures including the step of contacting the substrate with a composition including one or more metal salts, one or more organic acids, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

The amount of such electroless plating catalyst deposited on the substrate is determined by the thickness of the applied composition coating or film. Thus, the amount of catalyst deposited may be controlled by controlling the amount of the composition applied to the substrate. Such compositions applied to the substrate form substantially continuous films, i.e. the film of the complex covers > 95% of the surface area of the substrate, preferably > 98%, and more preferably > 99%.

Once the present compositions are applied to or coated onto a substrate, they are typically dried to provide a uniform inactive catalytic film. Such drying may be by a variety of means. Preferably, such drying is performed by heating. Typically such heating is performed at a temperature lower than that need to activate the catalyst. For example, the coated substrate may be dried in air at a temperature of up to about 100° C, and preferably up to about 90° C. Typical drying times will vary with the solvent used in the catalyst composition and the thickness of the catalyst layer applied. Such times will be within the ability of one skilled in the art, but suitable may be up to 60 minutes, preferably up to 45 minutes, and more preferably up to 30 minutes.

After drying, the inactive catalytic film is activated prior to electroless metal deposition. Thus, the present method further includes an activation step. The inactive catalytic film may be activated by a variety of means such as heating such as at elevated temperatures, exposure to carbon dioxide or excimer lasers, exposure to ultraviolet radiation and the like. Preferably, catalyst is activated by heating at elevated temperatures such as by placing the catalyst coated substrate in an oven. Such heating is typically at a temperature of about $\geq 100^{\circ}\text{C}$, preferably $\geq 110^{\circ}\text{C}$, more preferably $\geq 120^{\circ}\text{C}$, still more preferably $\geq 130^{\circ}\text{C}$, and even more preferably $\geq 140^{\circ}\text{C}$ or greater such as $\geq 200^{\circ}\text{C}$. Such heating to activate the catalyst is typically up to 180 minutes, preferably up to 120 minutes, more preferably up to 60 minutes, and even more preferably up to 15 minutes. It will be appreciated by those skilled in the art that selective activation of the catalyst is possible using a laser or using UV radiation through a mask.

Once the present catalysts are activated, they may be electrolessly plated by a wide variety of metals. Suitable metals that can be electrolessly deposited include, but are not limited to, copper, nickel, gold, silver, cobalt, palladium, platinum, iron and the like. Such electroless plating solutions typically contain one or more metal ions, one or more reducing agents and

optionally a complexing agent. Typically, electroless plating solutions are aqueous, but may also contain one or more organic solvents.

The present invention is particularly suitable for enhancing a discontinuous metal seed layer on a substrate. By "enhancing" a discontinuous metal seed layer is meant that the seed layer is repaired or extended to substantially fill in, and preferably fill in, such discontinuities or areas devoid of seed layer. Thus, the present invention provides a method for enhancing a discontinuous seed layer including the steps of: contacting a substrate including a discontinuous metal seed layer with a composition including one or more metal salts, one or more organic acids, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution.

In an alternative embodiment, the present invention is particularly suitable for depositing a seed layer on a substrate. Such seed layer is deposited electrolessly, which has the advantage of being conformal. Thus, uniform conformal seed layers are obtained which overcome the problems of conventional seed layers. Conventional electroless catalysts include palladium which increases the resistivity of a subsequently deposited copper layer. The present invention allows for the use of copper in place of palladium as the catalyst. Such catalysts including a copper salt are particularly advantageous in seed layer deposition because the resistivity of the subsequently deposited copper layer is not increased.

Thus, the present invention provides a method for depositing a metal seed layer on a substrate including the steps of: contacting a substrate with a composition including one or more metal salts, one or more organic acids, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution. When the present invention is used to deposit a seed layer on an integrated circuit device, the catalyst composition is preferably applied to a barrier layer. Suitable barrier layers are any which reduce or prevent the electromigration of copper. Suitable barrier layers include, but are not limited to, tantalum, tantalum nitride, tantalum nitride silicide, titanium, titanium nitride, tungsten, tungsten nitride and tungsten nitride silicide. More than one barrier layer may be used, such as titanium followed by titanium nitride and optionally followed by titanium nitride silicide.

The present invention also provides a method for manufacturing an integrated circuit including the steps of: contacting a substrate with a composition including one or more metal

salts, one or more organic acids, one or more organic binders, one or more reducing agents and base; activating the catalyst; and contacting the catalyst with an electroless plating solution. Accordingly, the present invention further provides an electronic device including an electroless plating catalyst wherein the catalyst is deposited from a composition including one or more metal salts, one or more organic acids, one or more organic binders, one or more reducing agents and base.

Once the present catalysts are activated, they may be electrolessly plated by a wide variety of metals. Suitable metals that can be electrolessly deposited include, but are not limited to, copper, nickel, gold, silver, cobalt, palladium, platinum, iron and the like. Preferably the electroless plating bath is an electroless copper plating bath. Such electroless plating solutions typically contain one or more metal ions, one or more reducing agents and optionally a complexing agent. Typically, electroless plating solutions are aqueous, but may also contain one or more organic solvents.

The metals ions may be present in the electroless plating baths in any soluble form, such as nitrates, sulfates, sulfonates, alkylsulfonates, arylsulfonates, halides, fluoroborates, gluconates, acetates and the like. The amount of such metal ions depends upon the metal to be deposited and the particular electroless bath used. Such amounts are within the ability of one skilled in the art.

A wide variety of reducing agents may be used in such electroless baths. Suitable reducing agents include, but are not limited to, sodium hypophosphite, potassium hypophosphite, sodium borohydride, formaldehyde, dimethylamine borane, trimethylamine borane, methylmorpholino borane, morpholino borane, diisopropylamine borane, L-sodium ascorbate, sodium phosphite, potassium phosphite, tartaric acid, glucose, glycerine, sodium N,N-diethylglycine, sodium formate, potassium formate, titanium trichloride, hydrazine, thiourea, methylthiourea, N-methylthiourea, N-ethylthiourea, hydroquinone, bivalent cobalt compounds, and the like. For electroless copper baths, formaldehyde, dimethylamine borane and sodium borohydride are preferred. The amount of such reducing agent in the electroless bath is well known to those skilled in the art.

Optionally, the electroless baths may contain one or more complexing agents, such as ethylenediamine, EDTA, tetramethylethylenediamine, citrate salts, tartrate salts and the like.

The substrate containing the activated catalyst is typically contacted with an electroless plating bath at a temperature and for a time sufficient to deposit the desired metal layer. Such times and temperatures vary according to the metal to be deposited and the particular electroless plating bath used. Typically, such electroless plating may be performed at a temperature from below room temperature to about 95° C, and preferably from 25° to 80° C. Suitable plating times are typically at least about 0.25 minutes, preferably at least about 0.5 minute, and more preferably at least about 5 minutes. Other suitable plating times include at least about 20 minutes. There is no real upper limit to the plating time used. The longer such electroless plating is done, the thicker the resulting metal deposit. It will be appreciated by those skilled in the art that the plating rate may slow as the thickness of the deposit increases.

When the present invention is used to enhance or repair a seed layer having discontinuities, the substrate is contacted with the electroless plating bath for a period of time sufficient to substantially fill in, and preferably completely fill in such discontinuities. When the present invention is used to deposit a seed layer, such seed layers may be of varying thicknesses. The present invention allows for deposition of ultra-thin, conformal seed layers without the need for vapor deposition.

It will be appreciated that the substrates may be plated until any apertures present in the substrates are substantially filled or completely filled by the electroless metal deposit. This has the advantage that only one plating bath needs to be employed in the plating of such substrates. As electroless deposition tends to be conformal, it is preferred that the electroless metal deposit does not completely fill the apertures. Thus, it is preferred that the electroless deposit partially fills the apertures and then the substrate is removed from the electroless bath and plated electrolytically, preferably with the same metal. In this way, void-free bottom-up fill is provided in small apertures, and particularly in apertures $\leq 0.18 \mu\text{m}$.

Accordingly, the present invention also provides an article of manufacture including an electronic device substrate containing one or more apertures, each aperture containing an electroless metal deposit obtained from the method of the present invention.

Once a semiconductor wafer is plated to fill the apertures according to the present invention, the wafer is preferably subjected to chemical-mechanical planarization ("CMP"). A CMP procedure can be conducted in accordance with the invention as follows.

The wafer is mounted in a wafer carrier which urges the wafer against the surface of a moving polishing pad. The polishing pad can be a conventional smooth polishing pad or a grooved polishing pad. Such grooved pads are well known in the art, such as those available from Rodel, Inc., Newark, Delaware. The polishing pad can be located on a conventional platen which can rotate the polishing pad. The polishing pad can be held on the platen by a holding means such as, but not limited to, an adhesive, such as, two faced tape having adhesive on both sides.

A polishing solution or slurry is fed onto the polishing pad. The wafer carrier can be at a different positions on the polishing pad. The wafer can be held in position by any suitable holding means such as, but is not limited to, a wafer holder, vacuum or liquid tensioning such as, but not limited to a fluid such as, but not limited to water. If the holding means is by vacuum then there is preferably a hollow shaft which is connected to the wafer carrier. Additionally, the hollow shaft could be used to regulate gas pressure, such as, but not limited to air or an inert gas or use a vacuum to initially hold the wafer. The gas or vacuum would flow from the hollow shaft to the carrier. The gas can urge the wafer against the polishing pad for the desired contour. The vacuum can initially hold the wafer into position in the wafer carrier. Once the wafer is located on top of the polishing pad the vacuum can be disengaged and the gas pressure can be engaged to thrust the wafer against the polishing pad. The excess or unwanted copper is then removed. The platen and wafer carrier can be independently rotatable. Therefore, it is possible to rotate the wafer in the same direction as the polishing pad at the same or different speed or rotate the wafer in the opposite direction as the polishing pad.

Thus, the present invention provides a method for removing excess material from a semiconductor wafer by using a chemical mechanical planarization process which includes contacting the semiconductor wafer with a rotating polishing pad thereby removing the excess material from the semiconductor wafer; wherein the semiconductor wafer contains a seed layer which has been prior deposited or enhanced according the method described above.

The following examples are presented to illustrate further various aspects of the present invention, but are not intended to limit the scope of the invention in any aspect.

Example 1

The following catalyst samples are prepared by combining the ingredients and amounts listed in the Table with water.

Table

Sample	Metal Salt	Organic Acid	Organic Binder	Base	Reducing Agent
1	CuCl ₂ (3 g/L)	Tartaric acid (2 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (4 g/L)	HPA (25 g/L)
2	CuCl ₂ (4 g/L)	Tartaric acid (5 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (6 g/L)	HPA (25 g/L)
3	CuCl ₂ (4 g/L)	Tartaric acid (7 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (10 g/L)	SIIP (40 g/L)
4	CuCl ₂ (5 g/L)	Tartaric acid (11 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (23 g/L)	SF (10 g/L)
5	CuCl ₂ (4.5 g/L)	Tartaric acid (11 g/L)	HPC (11 g/L)	13 M KOH (28 g/L)	SF (50 g/L)
6	PdCl ₂ (2 g/L)	Tartaric acid (11 g/L)	HPC (10 g/L)	13 M KOH (28 g/L)	HPA (25 g/L)
7	PdCl ₂ (3 g/L)	Tartaric acid (11 g/L)	HMC (15 g/L)	TMAH (20 g/L)	HPA (25 g/L)
8	PdCl ₂ (5 g/L)	Tartaric acid (15 g/L)	HPC (12 g/L)	13 M KOH (20 g/L)	SHP (40 g/L)
9	PdCl ₂ (2 g/L)	Citric acid (10 g/L)	HMC (11 g/L)	13 M KOH (30 g/L)	SF (10 g/L)
10	CuCl ₂ (4.5 g/L)	Citric acid (7 g/L)	HMC (8 g/L)	TMAH (15 g/L)	SF (20 g/L)
11	CuCl ₂ (5 g/L)	Citric acid (8 g/L)	PVOH (13 g/L)	TMAH (18 g/L)	SHP (35 g/L)

Example 2

A copper seed layer which is discontinuous is applied by PVD to a barrier layer coated silicon wafer having $\leq 0.5 \mu\text{m}$ apertures. Sample 1 is spin coated on the wafer and is then dried at 90° C in air for 30 minutes. The catalyst is next activated by placing the wafer in an oven at 140° C for 15 minutes. The wafer is then contacted with an electroless copper bath to provide a substantially continuous copper seed layer. The wafer is then electroplated with an acid copper bath to provide apertures substantially filled with copper.

Example 3

Example 2 is repeated except that the wafer does not contain any seed layer.

Example 4

Example 3 is repeated except that Sample 8 is used.

1 Abstract

Disclosed are catalyst compositions suitable for depositing electroless metal seed layers and for enhancing discontinuous seed layers. Also disclosed are methods of depositing electroless seed layers and enhancing discontinuous seed layers.

2 Representative Drawing

Nothing

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成17年6月30日(2005.6.30)

【公開番号】特開2002-317274(P2002-317274A)

【公開日】平成14年10月31日(2002.10.31)

【出願番号】特願2001-325735(P2001-325735)

【国際特許分類第7版】

C 2 3 C 18/18

C 2 3 C 18/31

H 0 1 L 21/288

【F I】

C 2 3 C 18/18

C 2 3 C 18/31 A

H 0 1 L 21/288 Z

【手続補正書】

【提出日】平成16年10月13日(2004.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の銅錯生成剤、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階を含む、1 μm 以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させる方法。

【請求項2】

開口部が0.5 μm 以下である請求項1記載の方法。

【請求項3】

不連続金属シード層を含む基体を、1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の銅錯生成剤、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、不連続シード層をエンハンスする方法。

【請求項4】

1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の銅錯生成剤、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、金属シード層を基体上に堆積させる方法。

【請求項5】

1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の銅錯生成剤、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、集積回路を製造する方法。

【請求項6】

基体が1 μm 以下の開口部を含む請求項3から5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

活性化される段階が、加熱、二酸化炭素またはエキシマーレーザーへの暴露、または紫外線への暴露を含む請求項3から6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

堆積した組成物を乾燥させる段階をさらに含む請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

本発明は以下の態様を包含する。

(1) 1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の銅錯生成剤、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させるのに適した組成物。

(2) 1 またはそれ以上の金属塩が銅塩またはパラジウム塩から選択される前記 (1) に記載の組成物。

(3) 1 またはそれ以上の錯生成剤が有機酸から選択される前記 (1) に記載の組成物。

(4) 有機酸が、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルジカルボン酸、置換 $(C_2 - C_{12})$ アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される前記 (3) に記載の組成物。

(5) 有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される前記 (4) に記載の組成物。

(6) 1 またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸、ポリ(ビニルアルコール)またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される前記 (1) に記載の組成物。

(7) 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ $(C_1 - C_4)$ アルキルアンモニウムから選択される前記 (1) に記載の組成物。

(8) 1 またはそれ以上の金属塩、1 またはそれ以上の銅錯生成剤、1 またはそれ以上の有機バインダー、1 またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階を含む、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の開口部を有する基体上に無電解メッキ触媒を堆積させる方法。

(9) 1 またはそれ以上の金属塩が、銅塩またはパラジウム塩から選択される前記 (8) に記載の方法。

(10) 1 またはそれ以上の銅錯生成剤が有機酸から選択される前記 (8) に記載の方法。

(11) 有機酸が、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルカルボン酸、 $(C_2 - C_{12})$ アルキルジカルボン酸、 $(C_1 - C_{12})$ アルキルトリカルボン酸、置換 $(C_1 - C_{12})$ アル

キルカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルキルジカルボン酸、置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルトリカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルケニルカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルケニルジカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルケニルトリカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルケニルカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルケニルジカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される前記 (10) に記載の方法。

(12) 1またはそれ以上の有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される前記 (11) に記載の方法。

(13) 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ(無水マレイン酸/メチルビニルエーテル)、ポリメタクリル酸、ポリ(ビニルアルコール)またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される前記 (8) に記載の方法。

(14) 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ ($C_1 - C_4$) アルキルアンモニウムから選択される前記 (8) に記載の方法。

(15) 開口部が $0.5 \mu m$ 以下である前記 (8) に記載の方法。

(16) 不連続金属シード層を含む基体を、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、不連続シード層をエンハンスする方法。

(17) 基体が $1 \mu m$ 以下の開口部を含む前記 (16) に記載の方法。

(18) 活性化される段階が、加熱、二酸化炭素またはエキシマーレーザーへの暴露、または紫外線への暴露を含む前記 (16) に記載の方法。

(19) 1またはそれ以上の金属塩が、銅塩またはパラジウム塩から選択される前記 (16) に記載の方法。

(20) 1またはそれ以上の錯生成剤が有機酸から選択される前記 (16) に記載の方法。

(21) 有機酸が、($C_1 - C_{12}$) アルキルカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルキルジカルボン酸、($C_1 - C_{12}$) アルキルトリカルボン酸、置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルキルジカルボン酸、置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルトリカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルケニルカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルケニルジカルボン酸、($C_2 - C_{12}$) アルケニルトリカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルケニルカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルケニルジカルボン酸、置換 ($C_2 - C_{12}$) アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される前記 (20) に記載の方法。

(22) 1またはそれ以上の有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される前記 (21) に記載の組成物。

(23) 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポ

リ（無水マレイン酸／メチルビニルエーテル）、ポリメタクリル酸、ポリ（ビニルアルコール）またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される前記（16）に記載の方法。

（24） 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ（ $C_1 - C_4$ ）アルキルアンモニウムから選択される前記（16）に記載の方法。

（25） 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、金属シード層を基体上に堆積させる方法。

（26） 基体が1 μm 以下の開口部を含む前記（25）に記載の方法。

（27） 活性化される段階が、加熱、二酸化炭素またはエキシマーレーザーへの暴露、または紫外線への暴露を含む前記（25）に記載の方法。

（28） 1またはそれ以上の金属塩が、銅塩またはパラジウム塩から選択される前記（25）に記載の方法。

（29） 1またはそれ以上の錯生成剤が有機酸から選択される前記（25）に記載の方法。

（30） 1またはそれ以上の有機酸が、（ $C_1 - C_{12}$ ）アルキルカルボン酸、（ $C_2 - C_{12}$ ）アルキルジカルボン酸、（ $C_1 - C_{12}$ ）アルキルトリカルボン酸、置換（ $C_1 - C_{12}$ ）アルキルカルボン酸、置換（ $C_2 - C_{12}$ ）アルキルジカルボン酸、置換（ $C_1 - C_{12}$ ）アルキルトリカルボン酸、（ $C_2 - C_{12}$ ）アルケニルカルボン酸、（ $C_2 - C_{12}$ ）アルケニルジカルボン酸、（ $C_2 - C_{12}$ ）アルケニルトリカルボン酸、置換（ $C_2 - C_{12}$ ）アルケニルカルボン酸、置換（ $C_2 - C_{12}$ ）アルケニルジカルボン酸、置換（ $C_2 - C_{12}$ ）アルケニルトリカルボン酸、アミンカルボン酸、アリールカルボン酸または置換アリールカルボン酸から選択される前記（29）に記載の方法。

（31） 1またはそれ以上の有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、グルコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、EDTA、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸またはサリチル酸から選択される前記（25）に記載の方法。

（32） 1またはそれ以上の有機バインダーが、セルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、例えばヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロース、ポリサッカライドポリマー、セルロースポリマー、誘導化セルロースポリマー、酸化エチレンと酸化プロピレンのポリマーおよびコポリマー、交互に疎水性部分および親水性部分を有するポリウレタンポリマー、ポリ（無水マレイン酸／メチルビニルエーテル）、ポリメタクリル酸またはナフタレンホルムアルデヒド縮合物から選択される前記（25）に記載の方法。

（33） 塩基が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ（ $C_1 - C_4$ ）アルキルアンモニウムから選択される前記（25）に記載の方法。

（34） 1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物と基体を接触させる段階；触媒を活性化させる段階；および触媒を無電解メッキ溶液と接触させる段階を含む、集積回路を製造する方法。

（35） 無電解メッキ触媒を含む電子デバイスであって、触媒が、1またはそれ以上の金属塩、1またはそれ以上の銅錯生成剤、1またはそれ以上の有機バインダー、1またはそれ以上の還元剤および塩基を含む組成物から堆積されているデバイス。

以下の実施例は本発明のさまざまな態様を説明するために提示されたものであって、どの態様においても本発明の範囲を制限するものではない。